

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-316043

(43)Date of publication of application : 29.10.2002

(51)Int.Cl.

B01J 20/02
C01B 3/32
C01B 3/38
C10G 29/04
C10L 1/00
H01M 8/06

(21)Application number : 2001-119186

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 18.04.2001

(72)Inventor : SUGIMOTO MICHIO

(54) DESULFURIZING AGENT FOR ORGANIC SULFUR COMPOUND- CONTAINING FUEL OIL AND METHOD OF MANUFACTURING HYDROGEN FOR FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a desulfurizing agent for organic sulfur compound-containing fuel oil, which is capable of removing sulfur portion efficiently in the organic sulfur compound-containing fuel oil to ≤ 1 ppm and has long service life, and a method of producing hydrogen for fuel cell by partial-oxidation-reforming, autothermal-reforming or steam-reforming the organic sulfur compound-containing fuel oil desulfurized with the desulfurizing agent.

SOLUTION: The desulfurizing agent for organic sulfur compound-containing fuel oil is prepared by supporting silver on a support. The method of manufacturing hydrogen for fuel cell is performed by desulfurizing the organic sulfur compound-containing fuel oil with the desulfurizing agent and bringing into contact with a partial oxidation reforming catalyst, an autothermal reforming catalyst or a steam reforming catalyst.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-316043

(P2002-316043A)

(43) 公開日 平成14年10月29日 (2002.10.29)

(51) Int.Cl.⁷
B 0 1 J 20/02
C 0 1 B 3/32
3/38
C 1 0 G 29/04
C 1 0 L 1/00

識別記号

F I
B 0 1 J 20/02
C 0 1 B 3/32
3/38
C 1 0 G 29/04
C 1 0 L 1/00

テマコード^{*} (参考)
C 4 G 0 4 0
A 4 G 0 6 6
4 H 0 1 3
5 H 0 2 7

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2001-119186(P2001-119186)

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(22) 出願日

平成13年4月18日 (2001.4.18)

(72) 発明者 杉本 道雄

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(74) 代理人 100089185

弁理士 片岡 誠

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機硫黄化合物含有燃料油用脱硫剤及び燃料電池用水素の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 有機硫黄化合物含有燃料油中の硫黄分を1 ppm以下まで効率よく除去することができ、かつ寿命も長い有機硫黄化合物含有燃料油用脱硫剤、及びこの脱硫剤を用いて脱硫処理された有機硫黄化合物含有燃料油を部分酸化改質、オートサーマル改質又は水蒸気改質処理し、燃料電池用水素を製造する方法を提供する。

【解決手段】 担体上に銀を担持してなる有機硫黄化合物含有燃料油用脱硫剤、及びこの脱硫剤を用いて有機硫黄化合物含有燃料油を脱硫した後、部分酸化改質触媒、オートサーマル改質触媒又は水蒸気改質触媒と接触させて、燃料電池用水素を製造する方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 担体上に銀を担持してなる有機硫黄化合物含有燃料油用脱硫剤。

【請求項2】 担体が多孔質である請求項1記載の脱硫剤。

【請求項3】 担体がシリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、ゼオライト、チタニア、ジルコニア、マグネシア、酸化亜鉛、白土、粘土、珪藻土及び活性炭から選ばれる少なくとも一種である請求項1又は2に記載の脱硫剤。

【請求項4】 銀の担持量が、金属銀として0.5～50質量%である請求項1～3のいずれかに記載の脱硫剤。

【請求項5】 有機硫黄化合物含有燃料油が、天然ガス、アルコール、エーテル、LPG、ナフサ、ガソリン、灯油、軽油、重油、アスファルテン油、オイルサンド油、石炭液化油、石油系重質油、シェールオイル、GTL、廃プラスチック油及びバイオフューエルから選ばれる少なくとも一種である請求項1～4のいずれかに記載の脱硫剤。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の脱硫剤を用いて有機硫黄化合物含有燃料油を脱硫した後、部分酸化改質触媒、オートサーマル改質触媒、又は水蒸気改質触媒と接触させることを特徴とする燃料電池用水素の製造方法。

【請求項7】 請求項1～5のいずれかに記載の脱硫剤の後に第2の脱硫剤を用いる請求項6記載の燃料電池用水素の製造方法。

【請求項8】 第2の脱硫剤が、ニッケル、クロム、マンガン、鉄、コバルト、銅、亜鉛、パラジウム、イリジウム、白金、ルテニウム、ロジウム及び金から選ばれる少なくとも一種を含むものである請求項7記載の燃料電池用水素の製造方法。

【請求項9】 部分酸化改質触媒、オートサーマル改質触媒又は水蒸気改質触媒が、ルテニウム系触媒又はニッケル系触媒である請求項7又は8に記載の燃料電池用水素の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機硫黄化合物含有燃料油用脱硫剤及び燃料電池用水素の製造方法に関し、さらに詳しくは、有機硫黄化合物含有燃料油中の硫黄分を1ppm以下まで効率よく除去することができ、かつ寿命の長い有機硫黄化合物含有燃料油用脱硫剤、及びこの脱硫剤を用いて脱硫処理された有機硫黄化合物含有燃料油を、部分酸化改質処理、オートサーマル改質処理又は水蒸気改質処理し、燃料電池用水素を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、環境問題から新エネルギー技術が

脚光を浴びており、この新エネルギー技術の一つとして燃料電池が注目を集めている。この燃料電池は、水素と酸素を電気化学的に反応させることにより、化学エネルギーを電気エネルギーに変換させるものであって、エネルギーの利用効率が高いという特長を有しており、民生用、産業用あるいは自動車用などとして、実用化研究が積極的になされている。

【0003】この燃料電池には、使用する電解質の種類に応じて、リン酸型、溶融炭酸塩型、固体酸化物型、固体高分子型などのタイプが知られている。一方、水素源としては、メタノール、メタンを主体とする液化天然ガス、この天然ガスを主成分とする都市ガス、天然ガスを原料とする合成液体燃料（GTL）、バイオフューエル（植物油メチルエステル類等）、廃プラスチック油、さらには石油系のナフサ、ガソリン、灯油などの石油系炭化水素油の使用の研究がなされている。

【0004】燃料電池を民生用や自動車用などに利用する場合、上記石油系炭化水素油は、保管及び取扱いが容易である上、ガソリンスタンドや販売店など、供給システムが整備されていることから、水素源として有利である。しかしながら、石油系炭化水素油は、メタノールや天然ガス系のものに比べて、硫黄分の含有量が多いという問題がある。また、GTL、バイオフューエル、廃プラスチック油などの燃料油も、輸送や保管中に硫黄分が混入する可能性がある。このような有機硫黄化合物含有燃料油を用いて水素を製造する場合、一般に、該燃料油を、改質触媒の存在下に水蒸気改質処理、部分酸化改質処理又はオートサーマル改質処理する方法が用いられる。このような改質処理においては、上記改質触媒は、燃料油中の硫黄分により被毒されるため、触媒寿命の点から、燃料油中の硫黄分を、通常1ppm以下に脱硫処理する必要がある。

【0005】石油留分の脱硫方法として、硫黄化合物の一部を活性炭やゼオライトを用いて物理吸着により除去する方法が知られている（米国特許4188285号公報、特開平3-128989号公報、特開平6-154615号公報、米国特許5482617号公報、米国特許5807475号公報、国際公開98/51762号公報、米国特許5935422号公報等）。しかしながら、活性炭やゼオライトは硫黄化合物に対する吸着性能が低く、また、寿命の面で実用的なレベルに到っていない。

【0006】また、米国特許5114689号公報、特表平7-504214号公報には、物理吸着により硫黄化合物の一部を除去した石油留分を更に別の脱硫剤と接触させる方法が開示されている。しかしながら、物理吸着により硫黄化合物の一部を除去した後に、水素存在下で、高温（250～450°C）、高圧（15～500psi）での処理を必要とし、複雑なシステムを構築する必要があり、燃料電池用水素製造法として効率が低

く、実用なレベルに到っていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記状況下でなされたもので、有機硫黄化合物含有燃料油中の硫黄分を1 ppm以下まで効率よく除去することができ、かつ寿命も長い有機硫黄化合物含有燃料油用脱硫剤、及びこの脱硫剤を用いて脱硫処理された有機硫黄化合物含有燃料油を部分酸化改質処理、オートサーマル改質処理又は水蒸気改質処理し、燃料電池用水素を製造する方法を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、細孔直径が数～数十Åの多孔性担体に銀を担持した脱硫剤が、灯油中の硫黄化合物の対象物として設定したアルキルジベンゾチオフェン類を選択的に吸着除去することを見出した。

【0009】本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明の要旨は以下の通りである。

1. 担体上に銀を担持してなる有機硫黄化合物含有燃料油用脱硫剤。
2. 担体が多孔質である前記1記載の脱硫剤。
3. 担体がシリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、ゼオライト、チタニア、ジルコニア、マグネシア、酸化亜鉛、白土、粘土、珪藻土及び活性炭から選ばれる少なくとも一種である前記1又は2に記載の脱硫剤。
4. 銀の担持量が、金属銀として0.5～50質量%である前記1～3のいずれかに記載の脱硫剤。
5. 有機硫黄化合物含有燃料油が、天然ガス、アルコール、エーテル、LPG、ナフサ、ガソリン、灯油、軽油、重油、アスファルテン油、オイルサンド油、石炭液化油、石油系重質油、シェールオイル、GTL、廃プラスチック油及びバイオフューエルから選ばれる少なくとも一種である前記1～4のいずれかに記載の脱硫剤。
6. 前記1～5のいずれかに記載の脱硫剤を用いて有機硫黄化合物含有燃料油を脱硫した後、部分酸化改質触媒、オートサーマル改質触媒又は水蒸気改質触媒と接触させることを特徴とする燃料電池用水素の製造方法。
7. 前記1～5のいずれかに記載の脱硫剤の後に第2の脱硫剤を用いる前記6記載の燃料電池用水素の製造方法。
8. 第2の脱硫剤が、ニッケル、クロム、マンガン、鉄、コバルト、銅、亜鉛、パラジウム、イリジウム、白金、ルテニウム、ロジウム及び金から選ばれる少なくとも一種を含むものである前記7記載の燃料電池用水素の製造方法。
9. 部分酸化改質触媒、オートサーマル改質触媒又は水蒸気改質触媒が、ルテニウム系触媒又はニッケル系触媒である前記7又は8に記載の燃料電池用水素の製造方法。

【0010】

【発明の実施の形態】以下に、本発明について詳細に説明する。本発明の有機硫黄化合物含有燃料油用脱硫剤は、担体に銀を担持したものである。担持される銀化合物として、硝酸銀、フッ化銀、塩化銀、酢酸銀、炭酸銀等を挙げることができる。中でも、入手のし易さと取扱い易さの点で硝酸銀が好ましい。

【0011】本発明における担体としては、多孔質担体が好ましい。具体的に、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、ゼオライト、チタニア、ジルコニア、マグネシア、酸化亜鉛、白土、粘土、珪藻土、活性炭などを挙げることができ、単独でも、二種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの中で、特にシリカーアルミナ、アルミナが好ましい。

【0012】本発明においては、銀の担持量は、脱硫剤全量に基づき、金属銀として0.5～50質量%が好ましい。0.5質量未満であると、充分な脱硫性能が発揮されないおそれがある。50質量%を超えると、担持した銀の粒子径が増大し充分な脱硫性能が発揮されないおそれがあり好ましくない。より好ましくは、3～30質量%の範囲である。

【0013】担体への銀の担持方法については特に制限はなく、含浸法、共沈法、混練法、物理混合法、蒸着法、イオン交換法などの公知の方法を採用することができる。中でも、含浸法、共沈法が好ましい。本発明の脱硫剤の形状については、粉末状、粉碎状、ペレット状、錠剤状、ハニカム状を好適に挙げることができる。また、粉末を他のハニカムにコーティングしたものも、好適に用いることができる。

【0014】本発明の脱硫剤は、有機硫黄化合物含有燃料油（以下、単に燃料油という。）の脱硫剤として用いられる。燃料油として特に制限はなく、天然ガス、アルコール、エーテル、LPG、ナフサ、ガソリン、灯油、軽油、重油、アスファルテン油、オイルサンド油、石炭液化油、石油系重質油、シェールオイル、GTL、廃プラスチック油、バイオフューエルなどを好適に挙げることができる。中でも灯油が好ましく、灯油の中でも、硫黄分含有量が80 ppm以下のJIS1号灯油に適用するのが特に好ましい。このJIS1号灯油は、原油を常圧蒸留して得られた粗灯油を脱硫することにより得られる。該灯油は、そのままではJIS1号灯油とはならず、硫黄分を低減させる必要がある。この硫黄分を低減させる方法としては、一般に工業的に実施されている水素化精製法で脱硫処理するのが好ましい。

【0015】本発明の脱硫剤を用いて、燃料油を脱硫する方法としては特に制限はなく、脱硫剤が充填された脱硫塔に燃料油を流通させる方法、脱硫剤を内部に固定したタンクなどの容器に燃料油を静置または攪拌する方法を好適に採用することができる。その場合、脱硫剤を使用する温度は、-40～100°Cの範囲が好ましい。-

40°C未満では、燃料油の流動性が低下する場合があり、100°Cを超えると、脱硫剤の吸着能が低下する場合があり好ましくない。より好ましくは、-20~80°Cの範囲である。また、脱硫剤を使用する圧力は、常圧~1 MPa (G) 程度である。

【0016】更に、本発明においては、本発明の脱硫剤を予備脱硫剤として用い、その後に第2の脱硫剤を使用することにより、燃料油の吸着脱硫を効率的に行うことができる。すなわち、第2の脱硫剤の吸着脱硫の温度低減又は破過時間の延長が可能となる。該第2の脱硫剤としては特に制限はなく、予備脱硫剤以外の吸着脱硫剤又は水素化脱硫触媒を使用してもよい。その吸着脱硫剤として特に制限はなく、ニッケル、クロム、マンガン、鉄、コバルト、銅、亜鉛、パラジウム、イリジウム、白金、ルテニウム、ロジウム及び金から選ばれる少なくとも一種を含むものを挙げることができ、中でもそれらの金属が多孔質担体に担持されたものが好ましい。その多孔質担体として、前記のものを挙げることができる。特に、少なくともニッケルを含む金属が多孔質担体に担持されたものが好ましい。これらの吸着脱硫剤は予め水素還元することにより、脱硫性能を向上させることができ。また、水素化脱硫触媒を第2の脱硫剤として使用する場合には、水素を少量添加してもよい。なお、第2の脱硫剤を使用する温度は、40~250°Cが好ましい。

【0017】第2の脱硫剤による脱硫方法としては、予備脱硫剤により脱硫された燃料油を直接第2の脱硫剤と接触させる方法が好ましい。また、別の場所で予備脱硫剤により燃料油を脱硫しておき、改質反応する直前に第2の脱硫剤と接触させてもよい。本願の第二発明である燃料電池用水素の製造方法は、このようにして脱硫処理した燃料油を、部分酸化改質触媒、オートサーマル改質触媒又は水蒸気改質触媒（以下、全てをまとめて、単に改質触媒ということもある。）と接触させることにより、水素を製造する方法である。

【0018】本発明の方法において用いられる改質触媒としては特に制限はなく、従来から炭化水素の改質触媒として知られている公知のものの中から、任意のものを適宜選択して用いることができる。このような改質触媒としては、例えば適当な担体にニッケルやジルコニア、あるいはルテニウム、ロジウム、白金などの貴金属を担持したものを挙げができる。上記担持金属は一種でもよく、二種以上を組み合わせてもよい。これらの触媒の中で、ニッケルを担持させたもの（以下、ニッケル系触媒という。）とルテニウムを担持させたもの（以下、ルテニウム系触媒という。）が好ましく、部分酸化改質、オートサーマル改質又は水蒸気改質反応中の炭素析出を抑制する効果が大きい。

【0019】このニッケル系触媒の場合、ニッケルの担持量は担体基準で3~60質量%の範囲が好ましい。この担持量が3質量%未満では、部分酸化改質、オートサ

ーマル改質又は水蒸気改質の活性が充分に発揮されないおそれがあり、一方、60質量%を超えると、その担持量に見合った触媒活性の向上効果があまり認められず、むしろ経済的に不利となる。触媒活性及び経済性などを考慮すると、このニッケルのより好ましい担持量は5~50質量%であり、特に10~30質量%の範囲が好ましい。

【0020】また、ルテニウム系触媒の場合、ルテニウムの担持量は担体基準で0.05~20質量%の範囲が好ましい。この担持量が0.05質量%未満では、部分酸化改質、オートサーマル改質又は水蒸気改質の活性が充分に発揮されないおそれがあり、一方、20質量%を超えると、その担持量に見合った触媒活性の向上効果があまり認められず、むしろ経済的に不利となる。触媒活性及び経済性などを考慮すると、このルテニウムのより好ましい担持量は0.05~15質量%であり、特に0.1~2質量%の範囲が好ましい。

【0021】部分酸化改質処理における反応条件としては、通常、圧力は常圧~5 MPa、温度は400~1,100°C、酸素(O₂)／カーボン(モル比)は0.2~0.8、液時空間速度(LHSV)は0.1~100 hr⁻¹の条件が採用される。また、オートサーマル改質処理における反応条件としては、通常、圧力は常圧~5 MPa、温度は400~1,100°C、スチーム／カーボン(モル比)は0.1~10、酸素(O₂)／カーボン(モル比)は0.1~1、液時空間速度(LHSV)は0.1~2 hr⁻¹、ガス時空間速度(GHSV)は1,000~100,000 hr⁻¹の条件が採用される。

【0022】さらに、水蒸気改質処理における反応条件としては、水蒸気と燃料油に由来する炭素との比スチーム／カーボン(モル比)は、通常1.5~10、好ましくは1.5~5、より好ましくは2~4の範囲で選定される。スチーム／カーボン(モル比)が1.5未満では、水素の生成量が低下するおそれがあり、また10を超えると、過剰の水蒸気を必要とし、熱ロスが大きく、水素製造の効率が低下するので好ましくない。

【0023】また、水蒸気改質触媒層の入口温度を630°C以下、さらには600°C以下に保って水蒸気改質を行うのが好ましい。入口温度が630°Cを超えると、燃料油の熱分解が促進され、生成したラジカルを経由して触媒あるいは反応管壁に炭素が析出して、運転が困難になる場合がある。なお、触媒層出口温度は特に制限はないが、650~800°Cの範囲が好ましい。650°C未満では水素の生成量が充分でないおそれがあり、800°Cを超えると、反応装置は耐熱材料を必要とする場合があり、経済的に好ましくない。

【0024】反応圧力は、通常、常圧~3 MPa (G)、好ましくは常圧~1 MPa (G)の範囲であり、また、LHSVは、通常0.1~100 hr⁻¹、好まし

くは0.2~50 hr⁻¹の範囲である。上記水素の製造方法においては、上記部分酸化改質、オートサーマル改質又は水蒸気改質により得られるCOが水素生成に悪影響を及ぼすため、これを反応によりCO₂としてCOを除くことが好ましい。このようにして、燃料電池用水素を効率よく製造することができる。

【0025】

【実施例】次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、これらの実施例になんら制限されるものではない。使用するJIS1号灯油、ガソリンの性状を第1表に示す。

【0026】

【表1】

第1表

燃料油	JIS1号灯油	ガソリン
硫黄分 (ppm)	48	24
蒸留性状 (°C)		
初留温	153	28
10%留出温	176	45
30%留出温	194	66
50%留出温	209	90
70%留出温	224	111
90%留出温	249	138
终点	267	179

【0027】<脱硫剤の調製>

脱硫剤1(銀担持アルミナ)

硝酸銀2.49g(純度99.8質量%)を水15ミリリットルに溶解し、アルミナ担体(JRC-ALO-2、触媒学会参考触媒)30gに含浸させた。空気中で6時間風乾した後、120°Cの送風乾燥機内で、12時間乾燥させた。乾燥終了後、電気炉を用いて、空気下400°Cで3時間焼成し脱硫剤1を得た。銀の担持量は5質量%であった。

【0028】脱硫剤2(銀担持シリカーアルミナ)

硝酸銀11.8g(純度99.8質量%)を水30ミリリットルに溶解し、シリカーアルミナ担体(N633L、日揮化学社製)30gに含浸させた。空気中で6時間風乾した後、120°Cの送風乾燥機内で、12時間乾燥させた。乾燥終了後、電気炉を用いて、空気下400°Cで3時間焼成し脱硫剤2を得た。銀の担持量は20質量%であった。

【0029】脱硫剤3(銀担持シリカーアルミナ)

2リットルのビーカーを用いて、硝酸銀11.8g(純度99.8質量%)を80°Cの温水500ミリリットルに溶解し、硝酸銀水溶液を調製した。そこに、シリカーアルミナ担体(N633L、日揮化学社製)30gを添加した(溶液A)。別の2リットルのビーカーを用いて

炭酸ナトリウム5gを80°Cの温水500ミリリットルに溶解させた(溶液B)。溶液Aを攪拌しながら溶液Bを添加し、1時間80°Cで維持した。得られた固体成分を水洗・ろ別し、120°Cの送風乾燥機内で、12時間乾燥させた。乾燥終了後、電気炉を用いて、空気下220°Cで3時間焼成し脱硫剤3を得た。銀の担持量は20質量%であった。

【0030】脱硫剤4(銀担持シリカーアルミナ)

2リットルのビーカーを用いて、硝酸銀11.8g(純度99.8質量%)を温水500ミリリットルに溶解し、硝酸銀溶液を調製した。そこに、擬ペーマイトアルミナ(C-AP、触媒化成工業社製)6.49g(A1₂O₃濃度67質量%)を添加した(溶液C)。別の2リットルのビーカーを用いて炭酸ナトリウム5gを80°Cの温水500ミリリットルに溶解し、更に水ガラス88g(SiO₂濃度29質量%)を添加した(溶液D)。溶液Cを攪拌しながら溶液Dを添加し、1時間80°Cで維持した。得られた固体成分を水洗・ろ別し、120°Cの送風乾燥機内で、12時間乾燥させた。乾燥終了後、電気炉を用いて、空気下220°Cで3時間焼成し脱硫剤4を得た。銀の担持量は20質量%であった。

脱硫剤5(市販の活性アルミナ)

N633L、日揮化学社製

脱硫剤6(市販のシリカゲル)

Q-10、富士シリシア社製

【0031】【実施例1】(静置試験)

脱硫剤1~4を10gと前記JIS1号灯油100ミリリットルを500ミリリットルビーカーに収容し、室温で24時間放置した。その後、灯油と脱硫剤をろ過により分離した。得られた回収後の灯油の硫黄濃度を以下に示す。

脱硫剤1: 0.6 ppm

脱硫剤2: 0.4 ppm

脱硫剤3: 0.5 ppm

脱硫剤4: 0.4 ppm

【0032】【比較例1】脱硫剤5、6を10gと前記JIS1号灯油100ミリリットルを500ミリリットルビーカーに収容し、室温で24時間放置した。その後、灯油と脱硫剤をろ過により分離した。得られた回収後の灯油の硫黄濃度を以下に示す。

脱硫剤5: 4.7 ppm

脱硫剤6: 3.2 ppm

【0033】【実施例2】脱硫剤2を100gと前記JIS1号灯油1リットルを2リットルビーカーに収容し、室温で24時間放置した。その後、灯油と脱硫剤をろ過により分離した。次いで、第2の脱硫剤としてニッケル担持珪藻土(Ni50質量%、Ni担持珪藻土全体基準、Ni-5249、エンゲルハルド社製)を15ミリリットル秤量し、内径17mmのステンレス製反応管に充填した。常圧下、水素気流中120°Cに昇温し、1

時間保持した後、さらに昇温し、380°Cで1時間保持しニッケル担持珪藻土を活性化した。その後、150°Cに降温し、保持した。その反応管に、前記の回収した灯油を液空間速度1.0 hr⁻¹で流通させた。7時間経過後の灯油の硫黄濃度は0.1 ppmであった。

【0034】〔比較例2〕実施例2において、脱硫剤2の代わりに脱硫剤6を使用したこと以外は同様に実施した。7時間経過後の灯油の硫黄濃度は7.2 ppmであった。

【0035】〔実施例3〕実施例2において、JIS1号灯油をガソリンに変え、第2脱硫剤の使用温度を150°Cから50°Cに変えたこと以外は同様に実施した。7時間経過後のガソリンの硫黄濃度は0.2 ppmであった。

【0036】〔実施例4〕（水蒸気改質処理）
実施例2の第2の脱硫剤の下流にルテニウム系改質触媒

（ルテニウム担持量0.5質量%、担体基準）20ミリリットルが充填された改質器により、水蒸気改質処理した。改質処理条件は、圧力：大気圧、スチーム/カーボン（モル比）2.5、LHSV：1.0 hr⁻¹、入口温度：500°C、出口温度：750°Cである。その結果、200時間後の改質出口での転化率は100%であった。また、この反応期間中の脱硫処理灯油の硫黄分は0.2 ppm以下であった。

【0037】

【発明の効果】本発明の有機硫黄化合物含有燃料油用脱硫剤は、有機硫黄化合物含有燃料油中の硫黄分を1 ppm以下まで効率よく吸着除去することができ、かつ寿命も長い。また、この脱硫剤を用いて脱硫処理された有機硫黄化合物含有燃料油を部分酸化改質、オートサーマル改質又は水蒸気改質することにより、燃料電池用水素を効率的に製造することができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
H 01 M 8/06		H 01 M 8/06	G

F ターム(参考) 4G040 EA02 EA03 EB01
 4G066 AA02B AA05C AA16C AA18C
 AA20C AA22C AA23C AA61C
 AA63C AA64C AA70C CA25
 DA09 FA37
 4H013 AA03
 5H027 AA02 BA01